

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



**(43) Date de la publication internationale
30 novembre 2000 (30.11.2000)**

PCT

**(10) Numéro de publication internationale
WO 00/71603 A1**

(51) Classification internationale des brevets⁷: C08G 69/48

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/01339

(22) Date de dépôt international: 16 mai 2000 (16.05.2000)

(25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

(30) Données relatives à la priorité:

99/06472 21 mai 1999 (21.05.1999) FR

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): ATOFINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): LINEMANN, Reinhard [FR/FR]; 5, rue Eugène Boudin, F-27300 Bernay (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(74) Mandataire: SARRAF, Tarek; Atofina, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).

(54) Title: WATER DISPERSIBLE POLYAMIDES WITH ETHYLENICALLY UNSATURATED ENDS

A1

(54) Titre: POLYAMIDES HYDRODISPERSIBLES A INSATURATIONS ETHYLENIQUES AUX EXTREMITES

WO 00/71603

(57) Abstract: The invention concerns polyamides having both highly hydrophilic groups and unsaturations and, therefore, water dispersible and polymerisable. The hydrophilic groups are distributed along the chain while the unsaturations are located at the ends. The inventive polyamides are useful for various applications, in particular for preparing close mixtures of polyamides and vinyl, acrylic and/or styrene polymers.

(57) Abrégé: L'invention décrit des polyamides ayant à la fois des groupes fortement hydrophiles et des insaturations et sont, de ce fait, hydrodispersibles et polymérisables. Les groupes hydrophiles sont distribués le long de la chaîne tandis que les insaturations sont situées aux extrémités. Les polyamides de l'invention sont utiles dans diverses applications, notamment dans la préparation de mélanges intimes de polyamides et de polymères vinyliques, acryliques et/ou styréniques.

POLYAMIDES HYDRODISPERSIBLES A INSATURATIONS ETHYLENIQUES AUX EXTREMITES

L'invention se rapporte aux domaines de polyamides, en particulier aux polyamides hydrodispersibles insaturés ayant au plus deux insaturations située de préférence aux extrémités, à leur procédé de préparation, ainsi qu'à l'utilisation de tels polyamides dans différentes applications.

Les polyamides désignés ci-après par PA sont bien connus et largement décrits. Ils sont utilisés dans différentes industries en particulier dans l'industrie textile, papier, revêtement, cosmétiques et autres.

Pour certaines applications telles que celles nécessitant une modification par greffage de la chaîne polyamide ou une réticulation, il est utile d'avoir un PA ayant une, voire plusieurs doubles liaisons.

Pour d'autres applications, en particulier pour les formulations à base de compositions aqueuses il est nécessaire d'avoir un PA hydrodispersible, désigné ci-après par PAHD. Enfin pour des applications bien spécifiques il est nécessaire d'avoir un PA à la fois hydrodispersible ayant des insaturations. Un tel polyamide est désigné par la suite par PAHDI.

EP 147367 décrit un PA ayant une insaturation à chaque extrémité. Ce PA est obtenu selon le procédé consistant à chauffer à une température allant de 210°C à 300°C un mélange constitué de 2 à 240 moles d'un monomère de PA, de 2 moles d'au moins un composé insaturé et d'une mole d'un composé auxiliaire assurant la fixation du composé insaturé aux extrémités.

EP 143037 utilise pratiquement le même procédé pour préparer un PA ayant une seule insaturation à une extrémité.

US 3296204 décrit la préparation d'un polyamide ayant des groupes sulfonates condensés par des diacides hydrophiles porteur d'un groupe sulfonate sous forme de sel et des diamines.

Dans DE-C-2308266 des polyamides portant des groupes sulfonates sont utilisés comme additif d'extrusion des polyamides pour préparer des fibres textiles.

A notre connaissance il n'existe aucun document décrivant des PAHD présentant une ou plusieurs insaturations.

Le problème que se propose de résoudre la demanderesse est la préparation d'un polyamide répondant aux critères précédemment décrits, à savoir un polyamide hydrodispersible présentant au moins une insaturation à une extrémité. Un tel composé peut être aisément dispersé dans l'eau et peut subir des modifications tel qu'un greffage.

Un des objets de l'invention est un polyamide hydrodispersible ayant de 0.1 à 2 insaturations aux extrémités de chaîne et de préférence de 0.5 à 2 insaturations.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation de PAHDI.

Les PAHD à insaturation (PAHDI) de l'invention se caractérisent par une masse moyenne en nombre allant de 500 à 30.000 g/mol et de préférence de 1000 à 10.000 g/mol. Le taux moyen en groupe hydrophile par chaîne de PA est de 0.5 à 49% en mole et de préférence de 3 à 25% en mole.

La masse moyenne de chaîne PA ainsi que le taux en groupe hydrophile jouent un rôle primordial dans l'hydrodispersabilité de PA. Les PAHDI préférés de l'invention ont une masse moyenne de 4000 à 10000, un taux moyen en groupe hydrophile de 5 à 15% en mole et un taux en insaturation au moins de 0.1 par chaîne.

Le procédé d'obtention des PAHDI de l'invention, constituant un autre objet de l'invention, consiste à chauffer à une température allant de 150° à 300°C, pendant une durée de 2 à 8 heures sous atmosphère inerte et une pression de 0.5 à 50 bars un mélange constitué de :

O à 99 % en mole d'au moins un monomère (A) de PA,

0.5 à 50 % en mole d'au moins une diamine (B) ayant de 4 à 12 atomes de carbone,

0.5 à 49 % en mole d'au moins un diacide carboxylique (C) en 4 à 12 atomes de carbone et ayant un groupe hydrophile

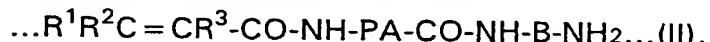
5 0.5 à 30 % en moles d'au moins un diacide carboxylique (D) ayant 2 à 36 atomes de carbone, et

la quantité suffisante pour introduire au moins 0.1 insaturation par chaîne de PA d'au moins un composé (E) ayant une insaturation et pouvant jouer le rôle d'agent de terminaison dans la réaction de polycondensation.

10 Le procédé d'obtention des PAHDI, suivant l'invention, est caractérisé par le fait que le mélange des diacides (C) et (D) et des diamines (B), pris dans un rapport diacide/diamine = 1, est chauffé en présence d'un acide éthylénique répondant à la formule $R^1R^2C=CR^3COOH$, pour conduire à un PAHDI répondant à la formule $R^1R^2C=CR^3-CO-NH-PA-COOH.....(I)$

15 dont un bout de chaîne porte le groupe insaturé $R^1R^2C=CR^3CO...$ de l'acide employé.

Si l'on ajoute une diamine $H_2N-B-NH_2$, elle donne au chauffage, avec l'autre bout de chaîne du PAHDI (I), une terminaison aminée :



20 Par réaction d'un équivalent d'acide éthylénique avec le PAHD à I (II), amidifiant le $-NH_2$ du PAHDI (III) porteur de deux doubles liaisons, une à chaque bout de la chaîne : $R^1R^2C=CR^3-CO-NH-PA-CO-NH-B-NH-OC-CR^3=CR^1R^2\dots (III)$.

Un autre élément inattendu, dans le procédé de l'invention, apparaît 25 en ce que les trois réactions ci-dessus, conduisant aux structures (I), (II), (III), sont réalisables en un seul temps, si l'on mélange d'avance n moles des monomères (A), (B), (C), (D) pris dans un rapport acide/amine = 1 en présence de 0.1 à 2 moles d'acide éthylénique et 1 mole de diamine en excès.

De façon analogue, l'invention peut être mise en œuvre par l'emploi d'une amine non saturée $R^1R^2C=CR^3NH_2$ qui conduit à un PAHDI à une de ses extrémités : $R^1R^2C=CR^3-NH-CO-PA-NH_2\dots(IV)$.

Pour passer à un PAHDI di-insaturé, on peut traiter (IV) par un acide oléfinique, en vue de l'amidation du NH_2 restant : $R^1R^2C=CR^3-NH-CO-PA-NH-CO-CR^3=CR^1R^2\dots(V)$.

Une autre façon pour fixer le groupe insaturé est d'employer d'abord comme composé intermédiaire un diacide $HOOC-(C)-COOH$ ou $HOOC-(D)-COOH$ et ensuite une 2^{ème} mole d'amine $R^1R^2C=CR^3NH_2$ ou, par exemple, un composé époxy de façon réciproque à celle des réactions (II)-(III) vues plus haut.

Ce qui précède donne une idée de la structure des PAHDI obtenus suivant l'invention.

Pour obtenir une incorporation statique des monomères hydrophiles (en présence d'un monomère insaturé), par exemple un diacide porteur du groupe sulfonate, il est préférable de conduire le procédé pour préparer de PAHDI de l'invention à l'équilibre et/ou à une augmentation de la température pendant la détente.

R^1, R^2 et R^3 Sont définis plus loin.

De manière générale le monomère (A) de PA est soit un acide monoaminocarboxylique (A1) ayant de 2 à 12 atomes de carbone et le lactame correspondant, soit un mélange de deux composés l'un étant un diacide carboxylique et l'autre une diamine pris dans un rapport diacide/diamine = 1/1.

Les monomères (A) sont choisis parmi les oméga aminoacides, leurs lactames ou des oméga-amino-acides, par exemple : caprolactame, énanthlactame, lauryl-lactame, acide amino-caproïque, cenantholactame, acide amino-7 heptanoïque, l'acide 11-amino-undecanoïque, l'acide 12 amino-dodecanoïque.

Le monomère (A) préféré de l'invention est la caprolactame, lauryl-lactame, acide amino-caproïque, l'acide 11-amino-undecanoïque.

Les monomères diamines (B) et diacides (C) et/ou (D) sont utilisés soit en mélange soit comme sel d'acides (A2).

5 Les diamines (B) sont choisis parmi :

L'hexaméthylènediamine, la décaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, le 1,5-diamine-hexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, la pipérazine, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diamino-dicyclohexyl-méthane, le 4,4'-diamino-dicyclohexyl-méthane, le 2,2'-(4,4'-10 diaminodicyclohexyl)-propane, l'isophoronediamine, la 1,4-diamino-cyclohexane, méta-xylylène-diamine.

Il est également possible d'utiliser des polyols diamines tels que ceux commercialisés sous le nom « Jeffamine » par la société Huntsman Corp.

15 Les grades préférés sont le Jeffamine D400 et le Jeffamine D2000 . Ces chaînes polyéthers augmentent notamment l'hydrophilie des résines. Leurs taux pondéral peut atteindre jusqu'à 60% en poids du poids total de PAHDI.

Les diamines (B) préférées sont l'hexaméthylène diamine, la 20 tétraméthylènediamine, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, la pipérazine.

Le diacide (C) ayant un groupe hydrophile est choisi parmi les diacides ayant au moins un groupe sulfonate. Le groupe sulfonate est généralement introduit par l'intermédiaire d'un diacide carboxylique sous la forme d'un sel de lithium, de sodium, de potassium ou d'ammonium. Les 25 composés préférés de l'invention sont les sels d'acide isophthalique.

Le diacide (D) est choisi dans le groupe constitué des acides isophthalique, adipique, azélaïque, sébacique, dodécanoïque, butane-dioïque, 1,4-cyclohexyl dicarboxylique, téréphthalique (taux inférieur à 12% pondéral), des acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont de préférence une teneur en dimère d'au moins 98%, de préférence ils sont hydrogénés ; ils sont commercialisés sous la marque « PRIPOL » par la

société « UNICHEMA », les grades les plus intéressants sont les PRIPOL 1008, le PRIPOL 1009 et le PRIPOL 1013 ou sous la marque EMPOL par la société HENKEL.

Le diacide (D) préféré est choisi parmi l'acide adipique, l'acide 5 isophthalique ou l'acide téraphthalique.

La quantité en agent de terminaison à introduire dépend de la masse de la chaîne qu'on souhaite obtenir.

L'agent de terminaison (E) ayant une insaturation est choisi dans le groupe contenant les molécules répondant à la formule suivante : 10 $R^1R^2C=CR^3X$ (1) où les groupes ou les atomes R^1 , R^2 , R^3 semblables ou différents, sont : H, halogène, alkyle, aryle, en particulier phényle et carboxyle, norbornyle, thiényle, pyrrolyle ou furanyle, tandis que le groupe actif X peut être :

- $(CH_2)_nCOOH$ avec $n=0$ à 17 ; $-CH_2NH(CH_2)_nCOOH$; -
15 $(OCH_2CH_2)_kOH$ avec $k = 20$
-COO-glydicyl ;
 $Y-C_6H_4-(CH_2)_n$, -COOR avec $n' = 0$ ou 1, Y étant -COO, -CONH,
R étant H, alkyle ou aryle ;
- CH_2OH ; -- $(CH_2)_mNH_2$ avec $m = 0$ à 18 ou $-(OCH_2CH_2)OH$.

20 Ainsi, des exemples particulièrement favorables des composés selon la formule (1) sont-ils :

Acides ou esters des acides non saturés, acrylique, méthacrylique, cinnamique, crotonique, citraconique, itaconique, vinylacétique, undécylenique, maléique, fumrique, 5'-norbornène-2 acrylique, 3'-pyrrolyl-2 acrylique, N-allyl aminobenzoïque, N-acryloyl aminobenzoïque, N-méthacryloyl 25 aminobenzoïque, acryloyloxybenzoïque, méthacryloyl oxybenzoïque, N-acryloyl ou N-méthacryloyl p-aminophénylacétique, N-allyl amino-11-undécanoïque, et autres, similaires.

Un autre type de composés insaturés, convenant au procédé suivant 30 l'invention, peuvent être possibles sans se limiter : les acides et les esters N-maléimido : hexanoïques, p.benzoïques, dodécanoïques, etc.

On peut citer les anhydrides et les imides dérivés des anhydrides tels que tétrahydrophthalique, p. N-maléimido benzoïque, p-(endo-cis-bicyclo(2,2,1)-5 heptène-2, 3 dicarboxylique).

L'introduction du groupe sulfonate est réalisée à chaud alors que 5 l'insaturation peut être introduite à froid.

Selon l'invention on procède de la manière décrite dans les exemples, lesquels illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemples décrivant l'invention

Exemple 1 :

10 Préparation en introduisant tous les monomères au départ d'un PAHDI mono insaturé fonctionnalisé par l'acide cinnamique.

On opère dans un réacteur de 4 litres de capacité, à trois tubulures : entrée de gaz, communication avec un système de distillation comprenant un condenseur relié à un récepteur de distillat ainsi qu'un agitateur à ancre.

15 Dans ce réacteur, on introduit : 339.0 g de lactame 6 soit 3.0 mole, 196.2 g de sel AH (sel d'acide adipique et d'hexaméthylènediamine) soit 0.75 mole, 187.34 g d'hexaméthylènediamine soit 1.615 mole, 168.5 g d'acide isophthalique soit 1.015 mole, 161.0 de mono sel de sodium de l'acide sulfo isophthalique soit 0.6 mole, et 22.5 g d'acide cinnamique soit 0.152 mole ce 20 qui correspond à une unité d'acide cinnamique par chaîne PAHDI et 50 g l'eau.

Le réacteur est purgé à l'azote puis chauffé toutes vannes fermées jusqu'à 200°C matière en 1 heure, la pression est alors de 6.0 bar. A ce moment, on met l'agitation et la température matière est montée en 1 heure 25 à 240°C, la pression est alors de 15 bars. On laisse la réaction se faire à 240°C matière pendant 4 heures, la pression atteint à la fin des 4 heures de palier 18 bars et se stabilise, ce qui veut dire premièrement que tous les monomères réagissent et deuxièmement que l'équilibre de formation des amides est atteint. On commence à ce moment la détente (pendant 90 30 minutes), la température matière à la fin de la détente est de 270°C. On fait passer un courant d'azote de 30l/h pendant 15 minutes et le PAHD est sorti

du réacteur, recueilli dans un plateau refroidi pour assurer une solidification rapide.

Le produit obtenu est légèrement jaune, friable, inodore. La masse moléculaire moyenne en nombre mesurée par viscosimètre est de 6650 g/mole.

La Tg est de 89°C (mesuré par DSC : 10K/min).

Le PAHD est facilement dispersable dans l'eau jusqu'à 40% en poids. La taille des particules du PAHD d'une dispersion est de 62 nanomètres.

10 Exemple 2 :

Préparation en introduisant tous les monomères au départ d'un PAHDI mono insaturé fonctionnalisé par l'acide crotonique.

Le mode opératoire correspond à celui de l'exemple 1, sauf qu'au lieu de l'acide cinnamique on charge 13.07 g d'acide crotonique (soit 0.152 mole), ce qui correspond à une unité d'acide crotonique par chaîne PAHDI.

Le produit obtenu est légèrement jaune, friable, inodore. La masse moléculaire moyenne en nombre est de 6600 g/mole.

La Tg est de 83°C (mesuré par DSC : 10K/min).

Le PAHDI est facilement dispersable dans l'eau jusqu'à 40% en poids. La taille des particules du PAHDI d'une dispersion est de 100 nanomètres.

15 Exemple 3 :

Préparation en introduisant tous les monomères au départ d'un PAHDI fonctionnalisé partiellement par 0.5 équivalents d'acide crotonique par chaîne PAHD.

Le mode opératoire correspond à celui de l'exemple 1, sauf que dans ce réacteur, on introduit : 339.0 g de lactame 6 soit 3.0 mole, 196.5 g de sel AH (sel d'acide adipique et d'hexaméthylènediamine) soit 0.75 mole, 205.3 g d'hexaméthylènediamine soit 1.767 mole, 168.5 g d'acide isophthalique soit 1.015 mole, 161.0 de mono sel de sodium de l'acide sulfo isophthalique soit 0.6 mole, et 6.55 g d'acide crotonique soit 0.076 mole ce

qui correspond à 0.5 unité d'acide cinnamique par chaîne PAHDI et 50 g l'eau.

Le produit obtenu est légèrement jaune, friable, inodore. La masse moléculaire moyenne en nombre est de 6600 g/mole.

5 La Tg est de 90°C (mesuré par DSC : 10K/min).

Le PAHD est facilement dispersable dans l'eau jusqu'à 40% en poids. La taille des particules du PAHD d'une dispersion est de 100 nanomètres.

REVENDICATIONS

1. Polyamide hydrodispersible de masse moyenne en nombre de 500 à 30000 g/mole ayant aux extrémités de 0,1 à 2 insaturations par chaîne et de 0,5 à 49% en mole de reste de monomère (C) renfermant au moins un groupe hydrophile distribués le long de la chaîne.

5 2. Polyamide selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il renferme de préférence de 3 à 25% en mole de reste de monomère (C).

10 3. Polyamide selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il renferme aux extrémités de 0,5 à 2 insaturations par chaîne.

4. Polyamide selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère (C) est choisi dans le groupe constitué par les diacides carboxyliques en 4 à 12 atomes de carbone et ayant au moins un groupe sulfonate.

15 5. Procédé de préparation de polyamide hydrodispersible qui consistant en le chauffage à une température allant de 150°C à 300°C, pendant une durée de 2 à 8 heures sous atmosphère inerte et une pression de 0.5 à 50 bars, un mélange constitué de :

0 à 99% en mole d'au moins un monomère (A) de PA,

20 0.5 à 50% en mole d'au moins un diamine (B) ayant de 4 à 12 atomes de carbone

0.5 à 49% en mole d'au moins un diacide carboxylique (C) en 4 à 12 atomes de carbone et ayant un groupe sulfonate

25 0.5 à 30% en mole d'au moins un diacide carboxylique (D) ayant 2 à 36 atomes de carbone, et

la quantité suffisante pour introduire au moins 0.1 insaturation par chaîne de PA d'au moins un composé (E) ayant une insaturation et pouvant jouer le rôle d'agent de terminaison dans la réaction de polycondensation.

30 6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que A est choisi parmi les oméga aminoacides, leurs lactames ou des oméga-amino-acides, par exemple : caprolactame, énanthlactame, lauryl-lactame, acide

amino-caproïque, cenantholactame, acide amino-7 heptanoïque, l'acide 11-amino-undecanoïque, l'acide 12 amino-dodecanoïque.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6 caractérisé en ce que B est choisi parmi l'hexaméthylènediamine, la décaméthylènediamine, la 5 dodécaméthylènediamine, le 1,5-diamine-hexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, la pipérazine, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diamino-dicyclohexyl-méthane, le 4,4'-diamino-dicyclohexyl-méthane, le 2,2'-(4,4'-diaminodicyclohexyl)-propane, l'isophoronediamine, la 1,4-diamino-cyclohexane, méta-xylylène-diamine.

10 8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7 caractérisé en ce que D est choisi dans le groupe constitué des acides isophtalique, adipique, azélaïque, sébacique, dodécanoïque, butane-doïque, 1,4-cyclohexyl dicarboxylique, téraphthalique (taux inférieur à 12% pondéral), des acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont de préférence une teneur en 15 dimère d'au moins 98%, de préférence ils sont hydrogénés).

9. Procédé selon l'une des revendications 5 à 8 caractérisé en ce que E est choisi parmi les acides ou esters des acides insaturés tels que l'acide acrylique, méthacrylique, cinnamique, crotonique, citraconique, itaconique, vinylacétique, undécylenique, maléique, fumarique, 5'-norbornène-2 acrylique, 3'-pyrrolyl-2 acrylique, N-allyl aminobézoïque, N-acryloyl aminobézoïque, N-méthacryloyl aminobenzoïque, acryloyloxybenzoïque, méthacryloyl oxybenzoïque, N-acryloyl ou N-méthacryloyl p-aminophénylacétique, N-allyl amino-11-undécanoïque, et similaires.

25 10. Procédé selon l'une des revendications 5 à 9 caractérisé en ce que A, B, C et D sont pris ensemble dans un rapport acide/amine=1 en présence de 0,1 à 2 moles d'acides éthyléniques et 1 mole de diamine.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. National Application No

PCT/FR 00/01339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G69/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 147 267 A (ATOCHEM) 3 July 1985 (1985-07-03) cited in the application -----	
A	EP 0 143 037 A (ATOCHEM) 29 May 1985 (1985-05-29) cited in the application claims -----	
A	US 3 483 104 A (ALELIO GAETANO F D) 9 December 1969 (1969-12-09) claims -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 August 2000

Date of mailing of the international search report

29/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte ional Application No

PCT/FR 00/01339

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0147267	A 03-07-1985	FR 2555187 A	DE 3476669 D	DK 553984 A	24-05-1985
		ES 537875 D	ES 8601265 A	JP 60228534 A	16-03-1989
					24-05-1985
					16-10-1985
					16-02-1986
					13-11-1985
EP 0143037	A 29-05-1985	FR 2554451 A	DE 3476761 D	JP 1848536 C	10-05-1985
		JP 5060486 B	JP 62030111 A	JP 1015524 B	23-03-1989
		JP 1533383 C	JP 60112824 A	JP 4595730 A	07-06-1994
					02-09-1993
					09-02-1987
					17-03-1989
					12-12-1989
					19-06-1985
					17-06-1986
US 3483104	A 09-12-1969	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document de Recherche Internationale No

PCT/FR 00/01339

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08G69/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PU ETRE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 147 267 A (ATOCHEM) 3 juillet 1985 (1985-07-03) cité dans la demande	
A	EP 0 143 037 A (ATOCHEM) 29 mai 1985 (1985-05-29) cité dans la demande revendications	
A	US 3 483 104 A (ALELIO GAETANO F D) 9 décembre 1969 (1969-12-09) revendications	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 août 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Leroy, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Do de Internationale No

PCT/FR 00/01339

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 0147267 A	03-07-1985	FR 2555187 A	DE 3476669 D	DK 553984 A	24-05-1985
				ES 537875 D	16-03-1989
				ES 8601265 A	24-05-1985
				JP 60228534 A	16-10-1985
					16-02-1986
					13-11-1985
EP 0143037 A	29-05-1985	FR 2554451 A	DE 3476761 D	JP 1848536 C	10-05-1985
				JP 5060486 B	23-03-1989
				JP 62030111 A	07-06-1994
				JP 1015524 B	02-09-1993
				JP 1533383 C	09-02-1987
				JP 60112824 A	17-03-1989
				US 4595730 A	12-12-1989
					19-06-1985
					17-06-1986
US 3483104 A	09-12-1969	AUCUN			